

COMPOSITION FOR BOTTOM ANTI-REFLECTIVE COATING

Patent number: JP10120939
Publication date: 1998-05-12
Inventor: MIZUTANI KAZUYOSHI; YOSHIMOTO HIROSHI
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- International: **C08F12/26; C08L25/18; C09D5/00; G03F7/004; G03F7/11; H01L21/027; C08F12/00; C08L25/00; C09D5/00; G03F7/004; G03F7/11; H01L21/02; (IPC1-7): C08F12/26; C08L25/18; C09D5/00; G03F7/004; G03F7/11; H01L21/027**
- european:
Application number: JP19960276572 19961018
Priority number(s): JP19960276572 19961018

Report a data error here

Abstract of JP10120939

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of providing bottom anti-reflective coating high in reflective light effect, free from diffusing material into a resist in heat drying and having large dry etching rate compared with the resist, by including a specific light absorbing agent component. **SOLUTION:** This composition comprises a polymer having a recurring unit selected from among formula I to III [R is H, a 1-20C alkyl, etc.; R<2> and R<3> are each H, SH, etc.; X is a divalent group; P<1> and P<2> are each a 5-14C aromatic group; Y<1> and Y<2> are each an electron-donating group or a halogen; (m) and (n) are each 0-3; Q is oxygen atom, CO, etc.] as a light absorbing agent. The polymer comprises preferably ≥ 10 wt.% unit I and 2-50wt.% recurring unit of formula IV (R<7> is H, cyano, etc.; A is an organic functional group having CH₂ OH, CH₂ OCOCH₃, etc., at the end). The weight-average molecular weight of the polymer is preferably 3,000 to 200,000. The composition can, as necessary, be compounded with other light-absorbing agent, an adhesive acid and a surfactant.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120939

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	M
G 0 3 F 7/004	5 0 6	G 0 3 F 7/004	5 0 6
	7/11		5 0 3
	5 0 3		
H 0 1 L 21/027		C 0 8 F 12/26	
// C 0 8 F 12/26		C 0 8 L 25/18	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-276572

(22) 出願日 平成 8 年(1996)10月18日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 吉本 洋

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 反射防止膜用組成物

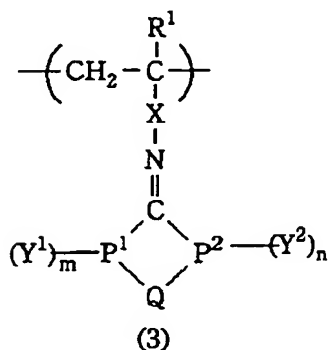
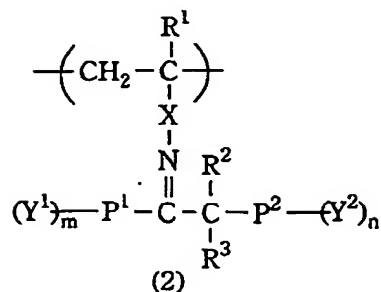
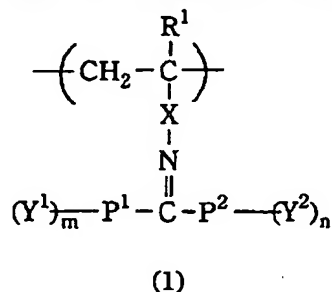
(57) 【要約】

【課題】 反射光防止効果が高く、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有する反射防止膜を与え得る反射防止膜用組成物およびそれを用いたレジストパターンの形成方法を提供する。

【解決手段】 特定の繰り返し単位を構成成分とする高分子を吸光剤成分として含む反射防止膜用組成物およびこの組成物を用いたレジストパターンの形成方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)、(2)および(3)で表される繰り返し単位からなる群から選択される少なくとも一種の繰り返し単位(a)を構成成分とする高分



(上記式中、R¹は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基を表し；R²およびR³は、同一または異って、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシ基、-OHまたは-SHを表し；Xは2価の基を表し；P¹およびP²は、同一または異って、炭素数5～14の芳香族基を表し；Y¹およびY²は、同一または異って、電子供与性基、ハロゲン原子を表し；mおよびnは、同一または異って、0～3の整数を表し、mおよびnが各々2または3の場合、複数個のY¹およびY²は、各々同一または異っていてもよく；Qは酸素原子、-CO-、イオウ原子、-NR'-（ここで、R'は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す）、単結合またはアルキレン基を表す。）

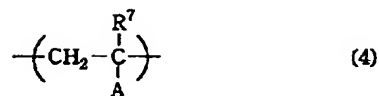
【請求項2】 上記一般式(1)、(2)および(3)において、Yが-OH、-OR⁴、-NR⁵R⁶、または-SR⁴である（ここで、R⁴は、炭素数1～20の炭化水素基を表し；R⁵およびR⁶は、同一または異って、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基を表す）、請求項1記載の反射防止膜用組成物。

【請求項3】 吸光剤としての上記高分子が、繰り返し単位(a)を10重量%以上および下記一般式(4)で表される繰り返し単位を2重量%～50重量%含有する請求項1または2記載の反射防止膜用組成物。

【化2】

子を吸光剤成分として含むことを特徴とする反射防止膜用組成物。

【化1】



(上記式中、R⁷は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表し、Aは末端に-C₆H₄OH、-CH₂OR⁸または-CH₂OCOCH₃で示される基を有する有機官能基を表す。ここで、R⁸は炭素数1～20の炭化水素基を表す。)

【請求項4】 上記一般式(4)のAが、-CONHC₆H₄OH、-CONHCH₂OCH₃、-C₆H₄CH₂OH、-C₆H₄CH₂OCH₃または-CONHC(CH₃)₂CH₂COCH₃で示される基にホルマリンを反応させて生成する有機官能基である、請求項3記載の反射防止膜用組成物。

【請求項5】 吸光剤としての上記高分子が、繰り返し単位(a)を10重量%以上および下記一般式(5)で表される繰り返し単位を2重量%～30重量%含有する、請求項3または4記載の反射防止膜用組成物。

【化3】



(上記一般式(5)中、R⁷は上記一般式(4)のR⁷と

同義であり、Dは末端にエポキシ基を有する有機官能基を表す。)

【請求項6】 上記請求項1～5のいずれかに記載の反射防止膜用組成物を用いることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種放射線を用いるリソグラフィプロセスにおいて、下地基板からの反射による悪影響の低減に有効な反射防止膜を与え得る組成物ならびにそれを用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フォトレジストは、半導体ウエファー、ガラス、セラミックもしくは金属等の基板上にスピン塗布法もしくはローラー塗布法で0.5～2μmの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線等の放射線による焼き付け、必要により露光後ベークを施してから現像して画像が形成される。さらにこの画像をマスクとしてエッチングすることにより、基板上にパターン状の加工を施す事ができる。代表的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトファブリケーション工程等がある。

【0003】フォトレジストを用いた半導体の微細加工において、寸法の微細化に伴い基板面からの光反射の防止が重要課題になってきている。従来この目的には吸光剤入りフォトレジストが用いられてきたが、解像力を損なうという問題点があった。そこでフォトレジストと基板の間に反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)を設ける方法が広く検討されるようになってきた。反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ、数多くの検討が行われている。例えば特公平7-69611号公報記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶樹脂、吸光剤からなるもや、米国特許第5294680号明細書記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物からなるもの、特開平6-118631号公報記載の

樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号公報記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂からなるもの、特開平8-87115号公報記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号公報記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

【0004】有機系反射防止膜用材料として望まれる物性として、放射線に対して大きな吸光度を有すること、レジスト溶剤に不溶であること(レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと)、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜用組成物から上塗りレジスト中への低分子拡散物が無いこと、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等があり、それらは例えばProc.SPIE, Vol. 2195, 225-229(1994)にも記載されている。

【0005】しかしながら上記の特許公報等に記載の化合物はこれらの要求全てを満たすものではなく、その改良が望まれていた。中でもドライエッチング速度に関しレジストに比較して十分速くエッチングできること、即ちエッチング選択比がとりやすい反射防止膜用材料が望まれていた。

【0006】

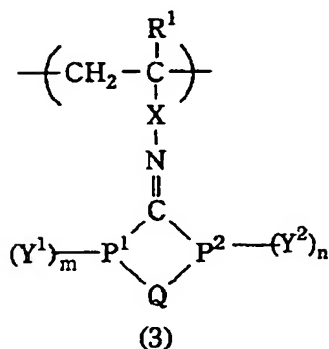
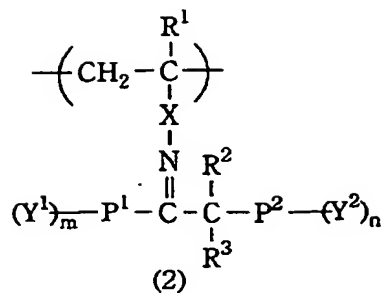
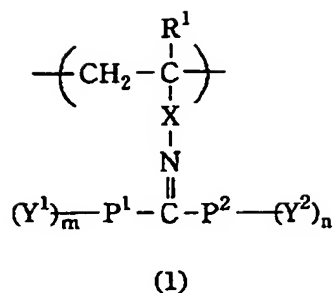
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、反射光防止効果が高く、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にレジスト中への拡散物がなく、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有する反射防止膜を与え得る反射防止膜用組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記反射防止膜用組成物を用いたレジストパターンの形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的および利点は、下記一般式(1)、(2)および(3)で表される繰り返し単位からなる群から選択される少なくとも一種の繰り返し単位(a)を構成成分とする高分子を吸光剤成分として含むことを特徴とする反射防止膜用組成物および該反射防止膜用組成物を用いたレジストパターンの形成方法により達成される。

【0008】

【化4】

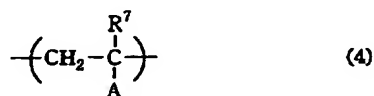


【0009】(上記式中、R¹は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基を表し；R²およびR³は、同一または異って、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシ基、-OHまたは-SHを表し；Xは2価の基を表し；P¹およびP²は、同一または異って、炭素数5～14の芳香族基を表し；Y¹およびY²は、同一または異って、電子供与性基、ハロゲン原子原子を表し；mおよびnは、同一または異って、0～3の整数を表し、mおよびnが各々2または3の場合、複数個のY¹およびY²は、各々同一または異っていてもよく；Qは酸素原子、-C O-、イオウ原子、-NR'-(ここで、R'は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す)、単結合またはアルキレン基を表す。)

【0010】本発明の反射防止膜用組成物の好ましい態様においては、その吸光剤成分である上記高分子が上記繰返し単位(a)を10重量%以上含有し、より好ましくはさらに下記一般式(4)で表される繰返し単位を2重量%～50重量%含有する。

【0011】

【化5】



【0012】(上記式中、R⁷は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基を表し、Aは末端に-CH₂OH、-CH₂OR₄または-CH₂OCOCH₃で示される基を有する有機官能基を表

す。ここで、R⁴は炭素数1～20の炭化水素基である。)

【0013】さらに、本発明の反射防止膜用組成物の別の好ましい態様においては、その吸光剤成分である上記高分子が、繰返し単位(a)を10重量%以上および下記一般式(5)で表される繰返し単位を2重量%～30重量%含有する。

【0014】

【化6】



【0015】(上記一般式(5)中、R⁷は上記一般式(4)のR⁷と同義であり、Dは末端にエポキシ基を有する有機官能基を表す。)

【0016】本発明の反射防止膜用組成物の吸光剤成分である、繰返し単位(a)を構成成分とする高分子は、吸光部が高分子側鎖に連結しているため加熱乾燥時にレジスト中への拡散物がなく、またその吸光部は十分大きな吸光係数を有しているため反射光防止効果が高く、また吸光部に含まれる芳香環等の環状炭素の含有率(重量分率)が小さいので、さらに吸光度を高める目的で吸光部の添加量を多くしてもドライエッチング速度の低下が少ない。以下、本発明を詳述するが、それにより本発明の他の目的および利点が明らかとなるであろう。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜用組成物の吸光剤成分である高分子の繰返し単位(a)を表す上記

一般式(1)、(2)および(3)の R^1 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基またはハロゲン原子を表し、好ましくは水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子またはシアノ基を表し、さらに好ましくは水素原子またはメチル基である。 R^2 および R^3 は、同一または異って、水素原子、炭素数1~20の炭化水素基(炭化水素基はハロゲン原子または-OH基により置換されていてもよい)、炭素数1~6のアルコキシ基、-OHまたは-SHを表し、好ましくは炭素数1~6の炭化水素基、炭素数1~4のアルコキシ基、-OH基である。上記 R^2 および R^3 の好ましい具体例として、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ラウリル基、*n*-ステアリル基を挙げることができ、ドライエッチング速度を低下させない観点から、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の非環状の炭素数1~6の炭化水素基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、2、3-ジクロロプロピル基、2、3-ジブロモプロピル基を特に好ましく挙げることができる。

【0018】 X は2価の連結基を表し、好ましくは単結合、炭素数1~6のアルキレン基、炭素数6~14のアリーレン基または炭素数7~15のアラルキレン基である。さらにこれらのいずれかの基に、-O-、-CO-、-NH-、-CO₂-、-CONH-および-SO₂-から選択される少なくとも1個の基が連結して形成される2価の基も好ましい。好ましい具体例として下記のもの挙げることができる。

-C₆H₄-CH₂-O-
 -C₆H₄-SO₃-
 -C₆H₄-CH₂-NH-
 -C₆H₄-SO₂NH-
 -CONH-C₆H₄-CH₂-O-
 -CONH-C₆H₄-SO₃-
 -CONH-C₆H₄-CH₂-NH-
 -CONH-C₆H₄-SON₂NH-
 -COO-C₆H₄-CH₂-O-
 -COO-C₆H₄-SO₃-
 -COO-C₆H₄-CH₂-NH-
 -COO-C₆H₄-SO₂NH-
 -CO₂CH₂CH₂CH(OH)CH₂O-

【0019】 P^1 、 P^2 は、同一または異って、炭素数5~14の芳香族基である。該芳香族基はヘテロ原子をその芳香環内に含むことができる。そして該芳香族基は、好ましくは5~14員環の、ヘテロ芳香環を包含する芳香環を基本骨格とする。該芳香環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンス

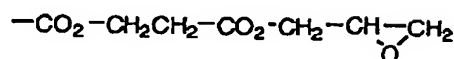
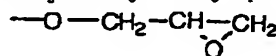
レン環等の炭化水素系芳香環；チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾイル環、イソチアゾイル環、ピラゾイル環、イソキサゾイル環、インドール環、インダゾール環等の酸素、窒素、イオウ原子を環内に有するヘテロ芳香環が挙げられる。ヘテロ芳香環の場合、膜屈折率を上げることができる観点からチオフェン環等イオウ原子を含むものが好ましい。特に好ましい芳香族基はフェニレン基、ナフチレン基およびアンスリレン基である。

【0020】 Y^1 および Y^2 は、同一または異って、電子供与性基、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子)を表す。電子供与性基とはハメットの置換基定数 σ_p が負の値を示す基であり、好ましくは-OH、-OR⁴、-SR⁴、-NR⁵R⁶である。ここで、 R^4 は炭素数1~20の炭化水素基であり、ハロゲン原子または-OHにより置換されていてもよい。 R^5 および R^6 は、同一または異って、水素原子または炭素数が1~20の炭化水素基である。また R^5 と R^6 は、-O-を介して互いに結合し、窒素原子を含んで環状構造を形成してもよい。上記 R^4 の好ましい具体例として、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ラウリル基、*n*-ステアリル基を挙げることができ、ドライエッチング速度を低下させない観点から、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の非環状の炭素数1~6の炭化水素基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、2、3-ジクロロプロピル基、2、3-ジブロモプロピル基を特に好ましく挙げることができる。

【0021】上記 R^5 および R^6 の好ましい具体例として、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ラウリル基、*n*-ステアリル基、アリル基等を挙げることができ、なかでもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基がより好ましい。また-NR⁶R⁷がモルホリノ基であるものも好適である。 m および n は、同一または異って、0~3の整数であり、 m および n が各々2または3の場合、複数個の Y^1 および Y^2 は、各々同一または異っていてもよい。 Q は酸素原子、-CO-、イオウ原子、-NR'-、単結合、アルキレン基を表す。ここで、上記 R' は、水素原子または炭素数1~20のアルキル基である。

【0022】本発明の反射防止膜用組成物の吸光剤成分である上記高分子は、繰返し単位(a)以外に上記式

(4) および/または(5)で表される繰返し単位を含有することが好ましい。これらの式において、 R^7 は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、シアノ基を表し、Aは末端に $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OR^4$ または $-CH_2OCOCH_3$ で示される基を有する有機官能基を表す。ここで、 R^4 は炭素数1~20の炭化水素基であり、その具体例は、前記一般式(1)~(3)の Y^1 および Y^2 における R^4 の炭化水素基についての具体例がそのまま適用され得る。好ましいAの具体例は、 $-CONHCH_2OH$ 、 $-CONHCH_2OCH_3$ 、 $-C_6H_4CH_2$

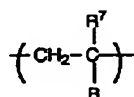


【0024】本発明の反射防止膜用組成物の吸光剤成分である、一般式(1)~(3)で表される繰返し単位を含有する上記高分子は、反射防止膜に含まれる吸光性基について高い吸光度を有しているため大きなドライエッチング速度を実現でき、また特にイオウ原子を導入した化合物は高屈折率を有し、膜の光消衰係数を高めるので特に有利である。

【0025】また、本発明の高分子は下記一般式で表される繰返し単位を2~30重量%を共重合してもよい。

【0026】

【化8】



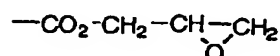
【0027】(式中、 R^7 は上記一般式(4)の R^7 と同義であり、Bは末端に $-CO_2H$ 基を有する有機官能基を表わす。)

【0028】本発明の上記高分子は、一般式(1)~(5)で表される繰返し単位以外に非架橋性のモノマーに由来する繰返し単位を共重合することにより含有することが可能であり、これによりドライエッチング速度、反射率等の微調整ができる。このような共重合モノマーとしては以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれた付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素数は1~10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、

OH、 $-C_6H_4CH_2OCH_3$ 、または $-CONHC(C_6H_5)_2CH_2COCH_3$ で示される基にホルマリンを反応させて生成する有機官能基である。Bは末端に $-CO_2H$ 基を有する有機官能基を表し、好ましくは $-CO_2H$ または $-C_6H_4CO_2H$ である。Dは末端にエポキシ基を有する有機官能基を表し、好ましい具体例として下記のもの挙げることができる。

【0023】

【化7】



アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸n-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など)アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど)；

【0029】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル(アルキル基の炭素数は1~10のものが好ましい)メタクリレート(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)；アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては、炭素数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、n-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、N-アリ

ールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、n-ブチル基、ブチル基などがある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0030】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビ

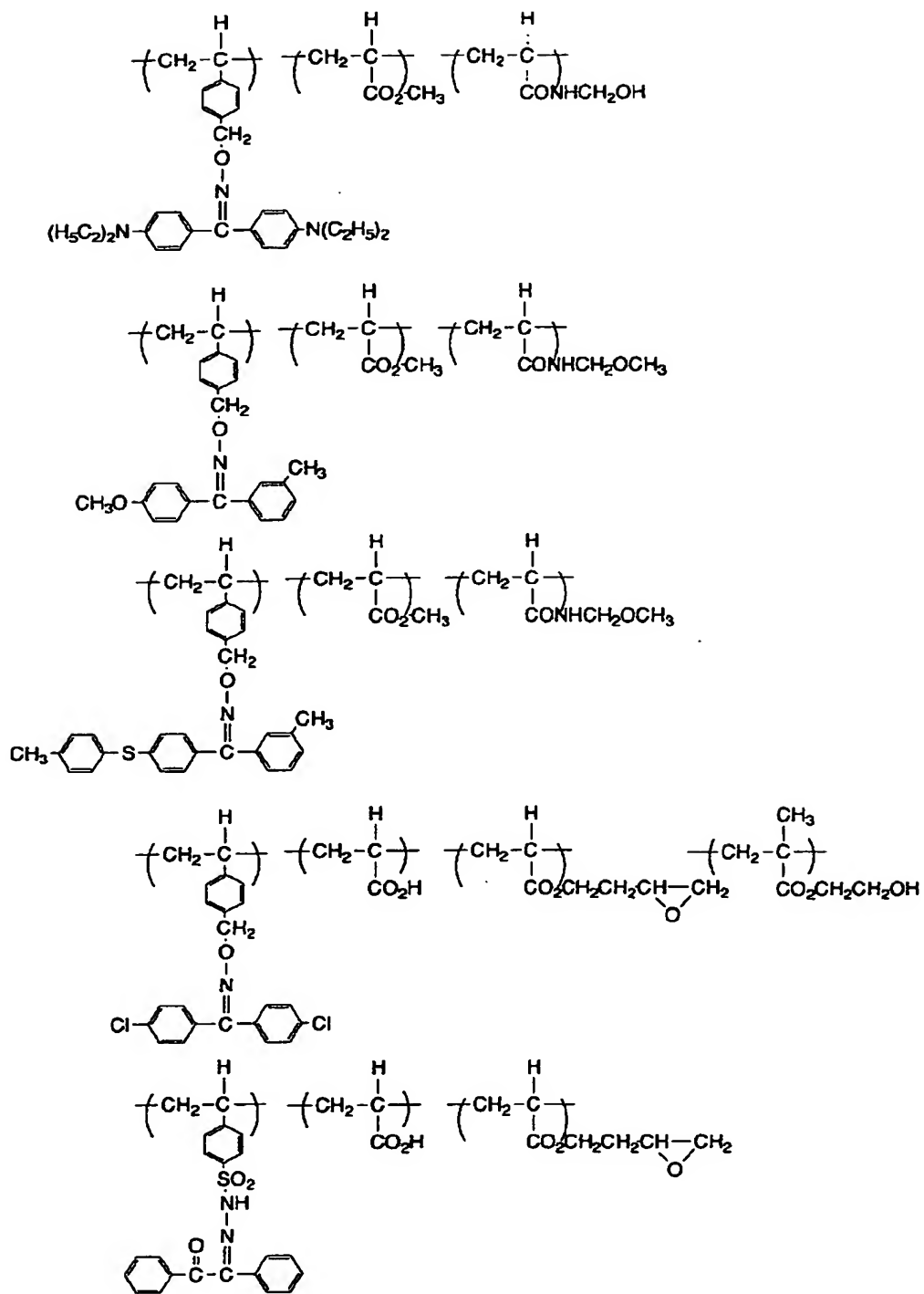
ニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0031】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオール-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、ヒドロキシスチレン（例えば、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)スチレンなど）、カルボキシスチレン；クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマルレートなど）又はモノアルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には前記一般式(1)～(5)表される繰返し単位を与え得る付加重合性モノマーと共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0032】本発明の反射防止膜用組成物の吸光剤成分である上記高分子を構成する繰返し単位(a)が該高分子中に占める割合は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは10～99重量%、さらに好ましくは30～97重量%、最も好ましくは50～95重量%である。以下に本発明の組成物に用いられる上記高分子の具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

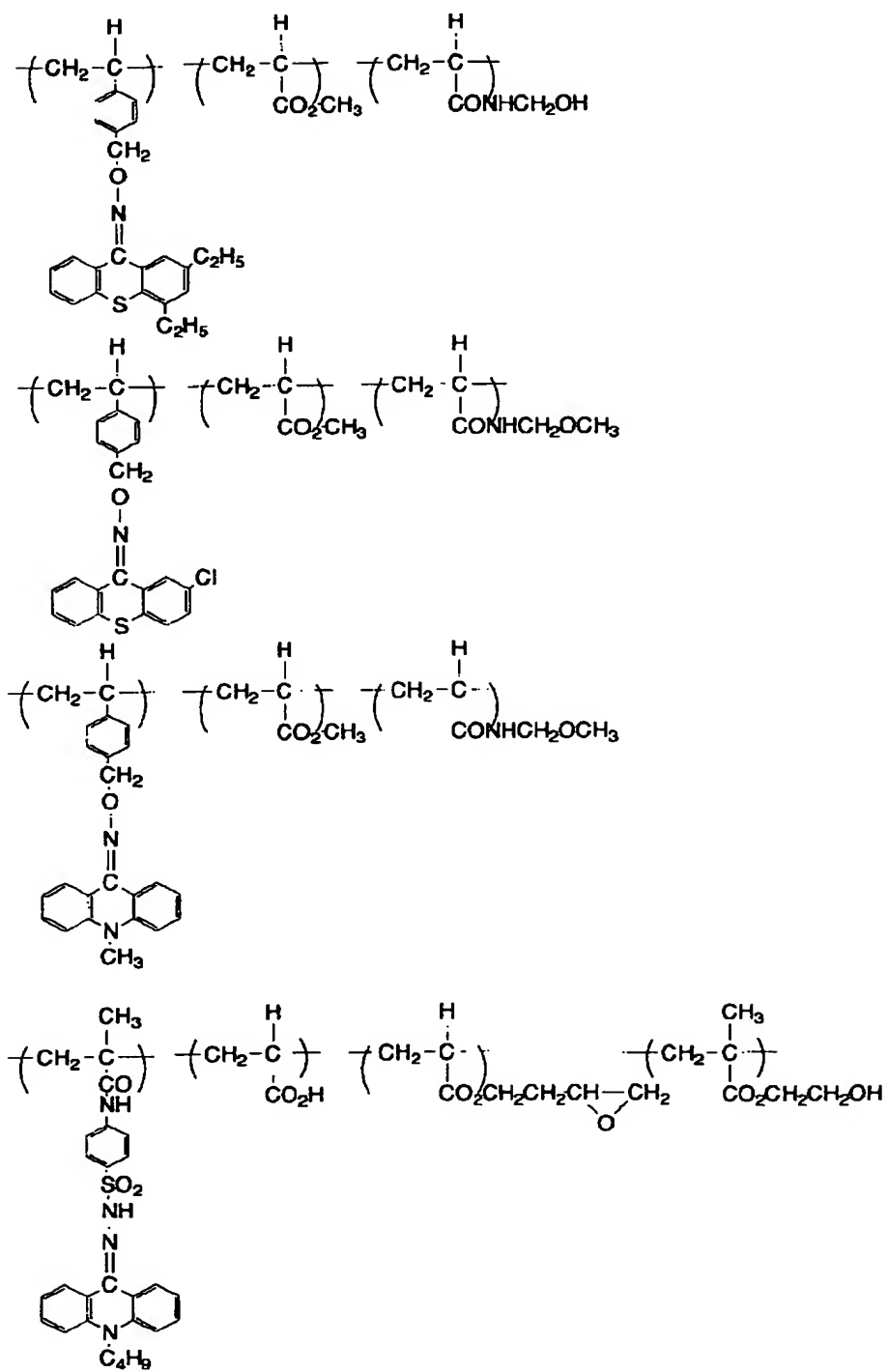
【0033】

【化9】



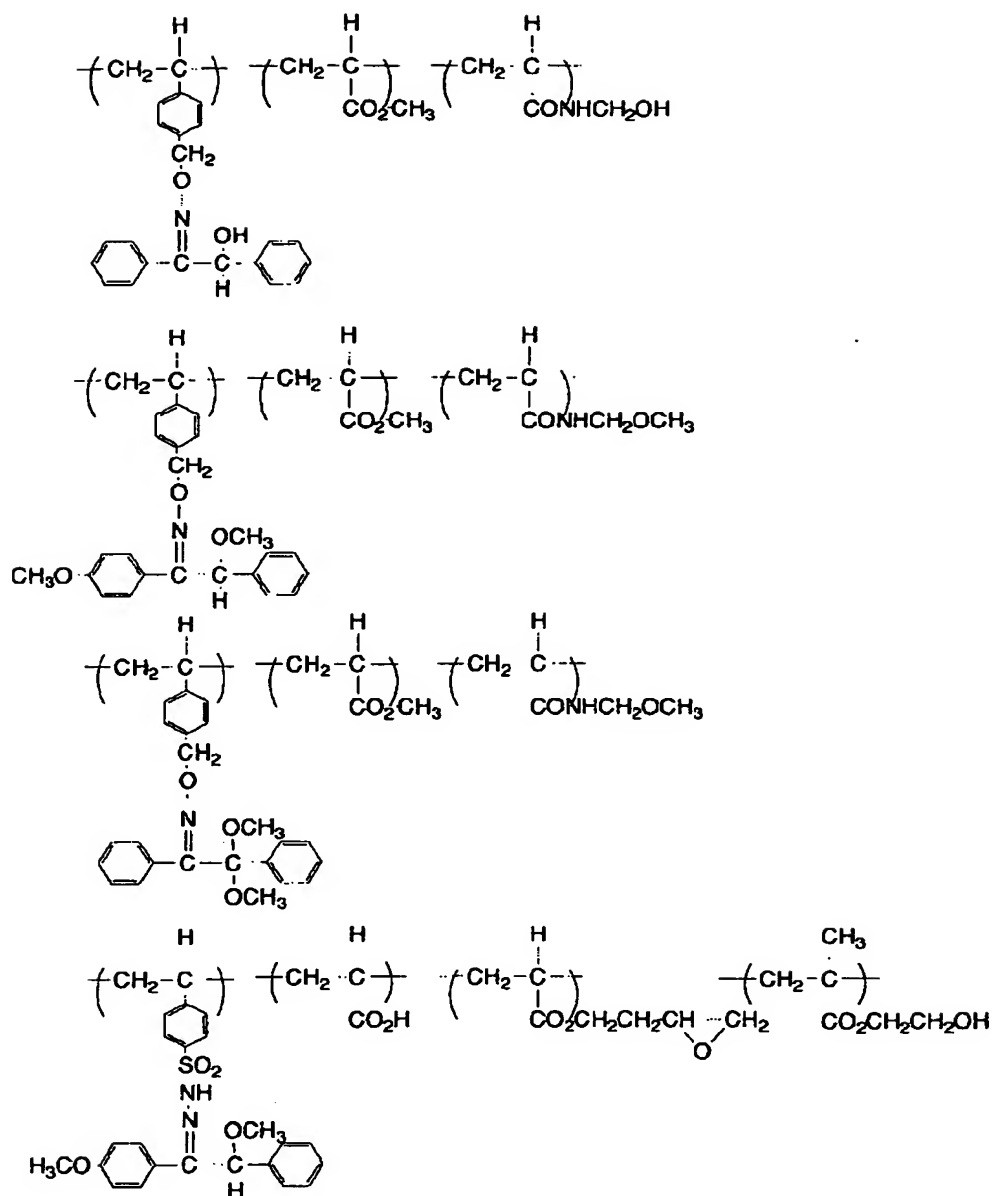
【0034】

【化10】



【0035】

【化11】



【0036】本発明の反射防止膜用組成物の吸光剤である高分子（共重合体）は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の方法により合成することができる。その形態は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等種々の方法が可能である。

【0037】上記高分子の分子量は、使用する塗布溶剤、要求される溶液粘度、要求される膜形状等により変わるが、重量平均として、通常1000～1000000、好ましくは2000～3000000、さらに好ましくは3000～2000000である。

【0038】本発明の反射防止膜用組成物は、必要に応じて上記高分子以外の吸光剤、接着助剤、界面活性剤を併用して該反射防止膜用組成物が調製される。

【0039】上記高分子以外の吸光剤としては例えば、

「工業用色素の技術と市場」（CMC出版）や、染料便覧（有機合成化学協会編）に記載の市販の吸光剤、例えば、C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124、C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73、C. I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210、C. I. Disperse Violet 43、C. I. Disperse Blue 96、C. I. Fluorescent Brightening

Agent 112, 135及び163、C. I. Solvent Orange 2及び45、C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27及び49、C. I. Pigment Green 10、C. I. Pigment Brown 2等を好適に用いることができる。吸光剤は通常、反射防止膜用組成物の吸光剤成分である上記高分子100重量部に対し、30重量部以下、好ましくは20重量部以下の割合で配合される。

【0040】接着助剤は、主に、基板あるいはレジストと反射防止膜との密着性を向上させ、特にエッチング工程においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾールチオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物を挙げることができる。

【0041】これらの接着助剤は、本発明の反射防止膜用組成物の吸光剤成分である上記高分子100重量部に対し、通常10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合される。

【0042】本発明では、反射防止膜用組成物にストリエーション等の塗布性を更に向上させる目的で、界面活性剤を配合することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタ

ントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロ- No. 75, No. 95 (共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の内、特にフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤の配合量は、反射防止膜用組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0043】これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0044】本発明の反射防止膜用組成物を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種以上の組み合わせで使用される。更に、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

【0045】これらの溶剤の中でシクロペンタノン、シ

クロヘキサノン、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルがレジストとのインターミキシングを一層防止できる点で好ましい。

【0046】本発明において、反射防止膜の上に塗布されるレジストとしては、ネガ、ポジ型いずれも使用出来るが、ノボラック樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなるポジ型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、もしくはアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、もしくは光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジストがあり例えば富士ハントマイクロエレクトロニクス社製FHi-620BC, ARCH-2が挙げられる。

【0047】本発明では、反射防止膜用組成物を使用したポジ型フォトリソレジスト組成物の現像液として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ゾニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0048】これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0049】上記反射防止膜用組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法による塗布後ベークして反射防止膜用組成物を硬化させ反射防止膜を作成する。ここで、反射防止膜の膜厚としては0.01~3.0 μ mが好ましい。また塗布後ベークする条件としては80~250℃で1~120分間である。その後、フォトリソレジストを塗布、その後所定のマスクを通して、露光し、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストを得ることができる。必要に応じて露光後加熱(PEB:Post Exposure Bake)を行うこともできる。

【0050】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例1

4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン32.4gをメタノール160mlに溶解させた後、ヒドロキシルアミン塩酸塩20gを添加した。水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム18gを蒸留水50mlに溶解)を滴下した後、3時間加熱還流下反応させた。反応液に蒸留水400mlを添加し析出した結晶を濾過により回収した。収率91%

上記結晶6.8gをN, N-ジメチルホルムアミド30mlに溶解させた後、クロルメチルスチレン3.1gを添加した後、ナトリウムメトキシド28%溶液2.9gを滴下した。50℃で4時間反応させた後、蒸留水50mlを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール-水にて再結晶した。収率63%。 λ_{max} 341nm(メタノール)

【0051】合成例2

4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン21.4gをメタノール160mlに溶解させた後、ヒドロキシルアミン塩酸塩20gを添加した。水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム18gを蒸留水50mlに溶解)を滴下した後、3時間加熱還流下反応させた。反応液に蒸留水400mlを添加し析出した結晶を濾過により回収した。収率72%

上記結晶6.8gをN, N-ジメチルホルムアミド30mlに溶解させた後、クロルメチルスチレン3.1gを添加した後、ナトリウムメトキシド28%溶液2.9gを滴下した。50℃で4時間反応させた後、蒸留水50mlを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール-水にて再結晶した。収率63%。 λ_{max} 321nm(メタノール)

【0052】合成例3

2, 4-ジエチル-9H-チオキサンテン-9-オン27.0gをメタノール240mlに溶解させた後、ヒドロキシルアミン塩酸塩6.9gを添加した。水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム4gを蒸留水30mlに溶解)を滴下した後、3時間加熱還流下反応させた。反応液に蒸留水400mlを添加し析出した結晶を濾過により回収した。収率59%

上記結晶6.8gをN, N-ジメチルホルムアミド30mlに溶解させた後、クロルメチルスチレン3.1gを添加した後、ナトリウムメトキシド28%溶液2.9gを滴下した。50℃で4時間反応させた後、蒸留水50mlを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール-水にて再結晶した。収率71%。

【0053】合成例4

N-メチル-9-アクリドン21.0gをメタノール240mlに溶解させた後、ヒドロキシルアミン塩酸塩

6.9 gを添加した。水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム4 gを蒸留水30 mlに溶解）を滴下した後、3時間加熱還流下反応させた。反応液に蒸留水400 mlを添加し析出した結晶を濾過により回収した。収率47%

上記結晶6.8 gをN, N-ジメチルホルムアミド30 mlに溶解させた後、クロルメチルスチレン3.1 gを添加した後、ナトリウムメトキシド28%溶液2.9 gを滴下した。50℃で4時間反応させた後、蒸留水50 mlを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール-水にて再結晶した。収率71%。

【0054】合成例5

ベンゾインメチルエーテル20.0 gをメタノール160 mlに溶解させた後、ヒドロキシルアミン塩酸塩20 gを添加した。水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム18 gを蒸留水50 mlに溶解）を滴下した後、3時間加熱還流下反応させた。反応液に蒸留水400 mlを添加し析出した結晶を濾過により回収した。収率43%。上記結晶6.8 gをN, N-ジメチルホルムアミド30 mlに溶解させた後、クロルスルホンスチレン3.6 gを添加した後、ナトリウムメトキシド28%溶液2.9 gを滴下した。5℃で6時間反応させた後、蒸留水50 mlを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール-水にて再結晶した。収率28%。

【0055】合成例6

上記合成例1で得られたモノマー18 gとN-メチロールアクリルアミド2 gをDMF60 gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50 mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1 l中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は7400であった。

【0056】合成例7

上記合成例2で得られたモノマー12 g、メチルメタクリレート5 gとN-メチロールアクリルアミド3 gをDMF60 gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50 mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1 l中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は20500であった。

【0057】合成例8

上記合成例3で得られたモノマー12 g、メチルメタクリレート5 gとN-メチロールアクリルアミド3 gをDMF60 gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤と

してV-65（和光純薬（株）製品）50 mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1 l中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は20500であった。

【0058】合成例9

上記合成例4で得られたモノマー12 g、 α -ブチルメタクリレート5 gとN-メチロールアクリルアミド3 gをメタノール120 gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50 mgを2時間ごとに3回添加した。硫酸0.1 gを添加した後、室温で2時間攪拌した。反応物は蒸留水1 l中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は6000であった。

【0059】合成例10

合成例5で得られたモノマー12 g、アクリロニトリル5 gとジアセトンアクリルアミド3 gをメタノール120 gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50 mgを2時間ごとに3回添加した。そこにホルマリン水溶液4 gとテトラメチルアンモニウムヒドロキシド4 gを添加した後、4時間攪拌した。反応物は蒸留水1 l中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は4000であった。

【0060】比較例1の合成1

4'-(3-メチル-4-メトキシシナモイル)フェニルアクリレート18 gとメタクリル酸4.5 gとメタクリル酸グリシジル9 gをDMF60 gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50 mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1 l中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は9000であった。

【0061】比較例2の合成

9-ヒドロキシメチルアントラセン208 g、トリエチルアミン101 gとヒドロキノン1 gをDMF1 lに溶解させた。そこに塩化アクリロイル90 gを反応液液温が30℃を超えないようにして2時間かけて滴下した。蒸留水2 lを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール-水にて再結晶した。収率75%。得られたアクリルモノマー7 gとメチルアクリレート12 gをDMF60 gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）

50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1l中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は4000であった。

【0062】実施例1

合成例5～8で得た高分子化合物10gをプロピオン酸エトキシエチルに溶解させ10%溶液とした後、孔径0.10μmのテフロン製マイクロフィルターを用いて濾過し、反射防止膜溶液を調製した。これをスピナーを用い、シリコンウエファー上に塗布した。真空密着式ホットプレート上で170℃3分間加熱し、反射防止膜を形成した。上記反射防止膜の膜厚は全て0.17μmにそろえた。ついでこれらの反射防止膜をレジストに使用する塗布溶剤例えばγブチロラクトン、プロピオン酸エトキシエチルに浸漬し、その溶剤に不溶である事を確認した。

【0063】得られた反射防止膜上にポジ型フォトレジストとしてFHi-620BC（フジハントエレクトロニクステクノロジー（株）製品）を塗布した後（レジスト膜厚0.85μm）、縮小投影露光装置（ニコン（株）製NSR-2005i9C）を用い露光した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水

溶液で1分間現像し、30秒間乾燥した。このようにして得られたシリコンウエファー上のレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察して、限界解像力および膜厚依存性を調べた。また365nmの膜吸光度とドライエッチ速度も評価した。ここで、365nmの吸光度は石英板上に反射防止膜用組成物を塗布、加熱乾燥して膜を形成し、それを（株）島津製作所分光光度計UV-240により測定した。限界解像力は膜厚0.85μmにおいて、0.50μmのマスキパターンを再現する露光量における限界解像力を意味する。膜厚依存性はレジスト膜厚0.85μmにおける解像力と膜厚0.87μmにおける解像力の比により評価した。この値が1.0に近い程好ましい。ドライエッチ速度は日本真空技術（株）製CSE-1110によりCF₄/O₂条件下で測定した。

【0064】評価の結果を表1に示した。これにより本発明の反射防止膜用組成物から形成される反射防止膜は膜吸光度が高く、フォトレジストの限界解像力を向上させ、さらに基板からの反射光低減による定在波起因の感度の膜厚依存性を減少させることがわかる。

【0065】

【表1】

化合物	膜吸光度	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	ドライエッチ速度 (Å/分)
	365nm (/μm)			
合成例6	4.824	0.28	0.98	526
比較例1	3.984	0.31	0.97	588

【0066】実施例2

合成例10、11で得たポリマー10gをプロピオン酸エトキシエチルに溶解させ10%溶液とした後、孔径0.10μmのテフロン製マイクロフィルターを用いて濾過し、反射防止膜溶液を調製した。これをスピナーを用い、シリコンウエファー上に塗布した。真空密着式ホットプレート上で170℃3分間加熱し、反射防止膜を形成した。同様にして比較例の化合物からも反射防止膜を形成した。これら反射防止膜の膜厚は0.17μmである。なお比較例2の反射防止膜用組成物には、架橋剤として、ヘキサメトキシメチルメラミン3gを添加した。

【0067】次いでこの反射防止膜をレジストに使用する溶剤であるγブチロラクトンおよびプロピオン酸エトキシエチルに浸漬し、これらの溶剤に不溶である事を確認した。

【0068】得られた反射防止膜上にKrFエキシマレーザー用ポジ型フォトレジストとしてARCH-2（フジハントエレクトロニクステクノロジー（株）製品）を塗布した後（膜厚0.85μm）、縮小投影露光装置（ニコン（株）製NSR-2005i9C）を用い露光した後、露光後加熱として、110℃で60秒処理

した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間乾燥した。このようにして得られたシリコンウエファー上のレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察して、限界解像力および膜厚依存性を調べた。また248nmの膜吸光度とドライエッチ速度も評価した。ここで、248nmの吸光度は石英板上に反射防止膜用組成物を塗布、加熱乾燥して膜を形成し、それを（株）島津製作所分光光度計UV-240により測定した。限界解像力は膜厚0.85μmにおいて、0.50μmのマスキパターンを再現する露光量における限界解像力を意味する。膜厚依存性はレジスト膜厚0.85μmにおける解像力と膜厚0.87μmにおける解像力の比により評価した。この値が1.0に近い程好ましい。ドライエッチ速度は日本真空技術（株）製CSE-1110によりCF₄/O₂条件下で測定した。

【0069】評価の結果を表2に示した。これにより本発明の反射防止膜用組成物から形成される反射防止膜は膜吸光度が高く、フォトレジストの限界解像力を向上させ、さらに基板からの反射光低減による定在波起因の感度の膜厚依存性を減少させることがわかる。また環状構

造の架橋剤を後添加した比較例2に比べると、それを用いない本発明の合成例10および11の方がドライエッチ速度に優れることがわかる。

【0070】

【表2】

化合物	膜吸光度 248nm (μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	ドライエッチ速度 ($\text{\AA}/\text{分}$)
合成例7	5.593	0.27	0.97	635
" 8	4.217	0.28	0.97	583
" 9	5.068	0.27	0.97	583
" 10	3.015	0.28	0.96	683
比較例2	8.287	0.27	0.97	512

【0071】

【発明の効果】本発明の反射防止膜用組成物およびそれを用いたレジストパターン形成法は、特定の構造の吸光

性基を側鎖に有する高分子を該組成物の成分として含有するので、解像力およびレジスト膜厚依存性に優れ、特にドライエッチング速度に優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08L 25/18

識別記号

FI
H01L 21/30

574

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120939

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

G09D 5/00
G03F 7/004
G03F 7/11
H01L 21/027
// C08F 12/26
C08L 25/18

(21)Application number : 08-276572

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1996

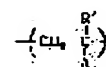
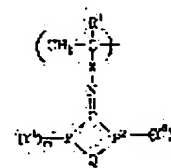
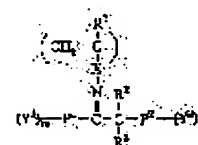
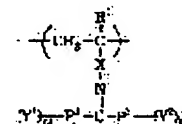
(72)Inventor : MIZUTANI KAZUYOSHI
YOSHIMOTO HIROSHI

(54) COMPOSITION FOR BOTTOM ANTI-REFLECTIVE COATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of providing bottom anti-reflective coating high in reflective light effect, free from diffusing material into a resist in heat drying and having large dry etching rate compared with the resist, by including a specific light absorbing agent component.

SOLUTION: This composition comprises a polymer having a recurring unit selected from among formula I to III [R is H, a 1-20C alkyl, etc.; R2 and R3 are each H, SH, etc.; X is a divalent group; P1 and P2 are each a 5-14C aromatic group; Y1 and Y2 are each an electron-donating group or a halogen; (m) and (n) are each 0-3; Q is oxygen atom, CO, etc.] as a light absorbing agent. The polymer comprises preferably ≥10wt.% unit I and 2-50wt.% recurring unit of formula IV (R7 is H, cyano, etc.; A is an organic functional group having CH2OH, CH2OCOCH3, etc., at the end). The weight-average molecular weight of the polymer is preferably 3,000 to 200,000. The composition can, as necessary, be compounded with other light-absorbing agent, an adhesive acid and a surfactant.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3707632

[Date of registration]

12.08.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

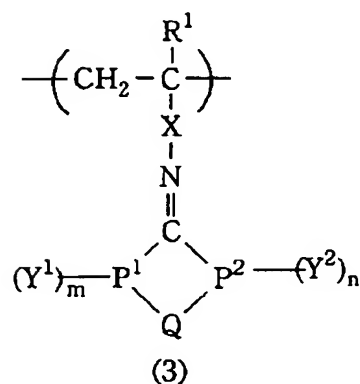
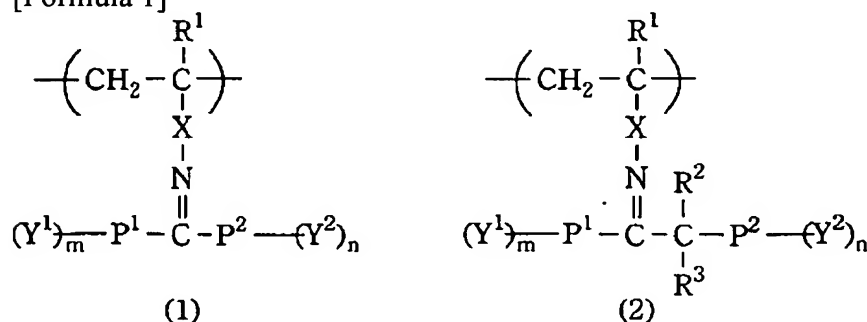
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The constituent for antireflection films characterized by including the macromolecule which makes a constituent a kind of repeat [at least] unit (a) chosen from the group which consists of a repeat unit expressed with the following general formula (1), (2), and (3) as an extinction agent component.

[Formula 1]

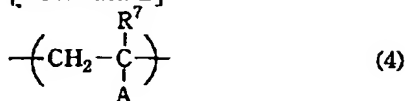


(R¹ expresses a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, a halogen atom, or a cyano group among the above-mentioned formula.;R² and R³) SH is expressed and;X expresses a divalent radical. the same -- or -- differing -- a hydrogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, -OH, or -;P¹ and P² Or it differs and the aromatic series radical of carbon numbers 5-14 is expressed. the same --;Y¹ and Y² the same -- or -- differing -- an electron releasing group and a halogen atom -- expressing --; -- m and n Differ, express the integer of 0-3, and the same or when m and n are 2 or 3 respectively, two or more Y¹ and Y² respectively the same -- or you may differ and;Q expresses an oxygen atom, -CO-, a sulfur atom, -NR'- (it is here and R' expresses a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20), single bond, or an alkylene group.

[Claim 2] the constituent for antireflection films according to claim 1 whose Y is -OH, -OR⁴, -NR⁵ five R⁶, or -SR⁴ in the above-mentioned general formula (1), (2), and (3) (here, R⁴ expresses the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and;R⁵ and R⁶ are the same -- or it differs and a hydrogen atom and the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 are expressed).

[Claim 3] The constituent for antireflection films according to claim 1 or 2 with which the above-mentioned macromolecule as an extinction agent contains the repeat unit expressed with 10 % of the weight or more and the following general formula (4) in a repeat unit (a) 2 % of the weight to 50% of the weight.

[Formula 2]

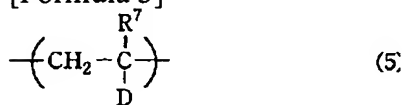


(R⁷ expresses a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, a halogen atom, and a cyano group among the above-mentioned formula, and A expresses with an end the organic functional group which has the radical shown by -CH₂OH, -CH₂OR₈, or -CH₂OCOCH₃.) Here, R₈ expresses the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20.

[Claim 4] The constituent for antireflection films according to claim 3 which is the organic functional group which A of the above-mentioned general formula (4) makes formalin react to the radical shown by -CONHCH₂OH, -CONHCH₂OCH₃, -C₆H₄CH₂OH, -C₆H₄CH₂OCH₃, or -CONHC(CH₃)₂CH₂COCH₃, and generates.

[Claim 5] The constituent for antireflection films according to claim 3 or 4 with which the above-mentioned macromolecule as an extinction agent contains the repeat unit expressed with 10 % of the weight or more and the following general formula (5) in a repeat unit (a) 2 % of the weight to 30% of the weight.

[Formula 3]



(R⁷ is synonymous with R⁷ of the above-mentioned general formula (4) among the above-mentioned general formula (5), and D expresses with an end the organic functional group which has an epoxy group.)

[Claim 6] The formation approach of the resist pattern characterized by using the constituent for antireflection film of a publication for either of above-mentioned claims 1-5.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resist pattern formation approach using the constituent and it which can give the antireflection film effective in reduction of the bad influence by the reflection from a substrate substrate in the lithography process which uses various radiations.

[0002]

[Description of the Prior Art] A photoresist is applied to the thickness of 0.5-2 micrometers by the spin applying method or the roller-coating cloth method on substrates, such as a semi-conductor wafer, glass, a ceramic, or a metal. Then, it heats and dries, through an exposure mask, a circuit pattern etc. is twisted in radiations, such as ultraviolet rays, and it can be burned, after giving BEKU after exposure as occasion demands, negatives are developed, and an image is formed. By furthermore etching this image as a mask, the shape of a pattern is processible on a substrate. There are manufacture of the circuit boards, such as semi-conductor production processes, such as IC, liquid crystal, and a thermal head, other photofabrication processes, etc. in a typical applicable field.

[0003] In micro processing of the semi-conductor using a photoresist, prevention of the light reflex from a substrate side is becoming an important problem with detailed-izing of a dimension. Although the photoresist containing an extinction agent had been conventionally used for this purpose, there was a trouble of spoiling resolution. Then, the method of preparing an antireflection film (Bottom Anti-Reflective Coating, BARC) between a photoresist and a substrate has come to be examined widely. As antireflection film, inorganic membrane types, such as titanium, a titanium dioxide, titanium nitride, chromic oxide, carbon, and alpha-silicon, and the organic membrane type which consists of an extinction agent and a polymer ingredient are known. To the former needing a facility of a vacuum evaporation system, a CVD system, a sputtering system, etc. for film formation, the latter is made advantageous at the point which does not need a special facility, and much examination is performed. For example, the condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, The mist which consists of alkaline soluble resin and an extinction agent, the thing which consists of a maleic-anhydride copolymer given in a U.S. Pat. No. 5294680 specification, and a reactant of a diamine mold extinction agent, The thing containing a resin binder given in JP,6-118631,A, and a methylol melamine system heat cross linking agent, What consists of acrylic resin which has a carboxylic-acid radical, an epoxy group, and an extinction radical given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of a methylol melamine given in JP,8-87115,A and a benzophenone system extinction agent, the thing which added the low-molecular extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A are mentioned.

[0004] As physical properties desired as a charge of organic system antireflection film material, it has a big absorbance to a radiation, There is no low-molecular diffusion object from the constituent for antireflection film to the inside of a finishing resist at the time of insoluble (INTAMIKISHINGU with a resist layer should not happen) to a resist solvent, spreading, or stoving, Compared with a resist, it may have a big dry etching rate, and they are indicated by for example, Proc.SPIE, Vol.2195, and 225-229 (1994).

[0005] However, a compound given in the above-mentioned patent official report etc. does not fill these the demands of all, and the amelioration was desired. A charge of antireflection film material it is easy to take that it can etch sufficiently quickly about a dry etching rate as compared with a resist especially, i.e., etch selectivity, was desired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The reflected light prevention effectiveness is high, INTAMIKISHINGU with a resist layer does not happen, and the purpose of this invention does not have a

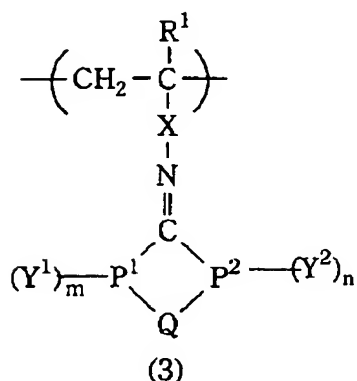
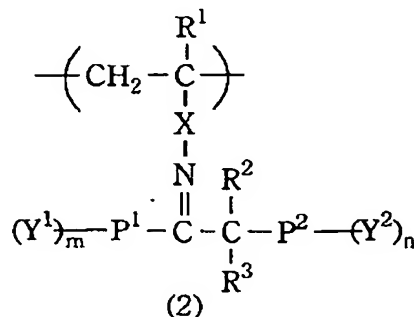
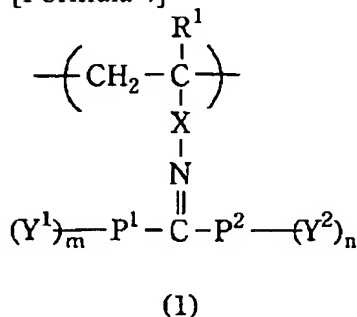
diffusion object to the inside of a resist at the time of stoving, and is to offer the constituent for antireflection films which can give the antireflection film which has a big dry etching rate compared with a resist. Other purposes of this invention are to offer the formation approach of a resist pattern of having used the above-mentioned constituent for antireflection film.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose and advantage of this invention are attained by the formation approach of the resist pattern using the constituent for antireflection film and this constituent for antireflection film which are characterized by including the macromolecule which makes a constituent a kind of repeat [at least] unit (a) chosen from the group which consists of a repeat unit expressed with the following general formula (1), (2), and (3) as an extinction agent component.

[0008]

[Formula 4]

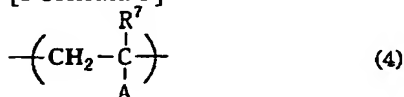


[0009] (R1 expresses a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, a halogen atom, or a cyano group among the above-mentioned formula.;R2 and R3) SH is expressed and;X expresses a divalent radical. the same -- or -- differing -- a hydrogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, -OH, or -;P1 and P2 Or it differs and the aromatic series radical of carbon numbers 5-14 is expressed. the same --;Y1 and Y2 the same -- or -- differing -- an electron releasing group and a halogen atom atom -- expressing --; -- m and n Differ, express the integer of 0-3, and the same or when m and n are 2 or 3 respectively, two or more Y1 and Y2 respectively the same -- or you may differ and;Q expresses an oxygen atom, -CO-, a sulfur atom, -NR'- (it is here and R' expresses a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20), single bond, or an alkylene group.

[0010] In the desirable mode of the constituent for antireflection films of this invention, the above-mentioned macromolecule which is the extinction agent component of that contains the above-mentioned repeat unit (a) 10% of the weight or more, and contains the repeat unit more preferably expressed further with the following general formula (4) 2 % of the weight to 50% of the weight.

[0011]

[Formula 5]



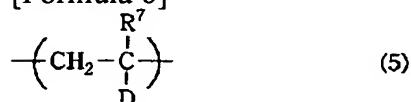
[0012] (R7 expresses a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, a halogen atom, or a cyano group among the above-mentioned formula, and A expresses with an end the organic functional group

which has the radical shown by -CH₂OH, -CH₂OR₄, or -CH₂OCOCH₃.) Here, R₄ is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20.

[0013] Furthermore, in another desirable mode of the constituent for antireflection films of this invention, the above-mentioned macromolecule which is the extinction agent component of that contains the repeat unit expressed with 10 % of the weight or more and the following general formula (5) in a repeat unit (a) 2 % of the weight to 30% of the weight.

[0014]

[Formula 6]



[0015] (R₇ is synonymous with R₇ of the above-mentioned general formula (4) among the above-mentioned general formula (5), and D expresses with an end the organic functional group which has an epoxy group.)

[0016] The macromolecule which makes a constituent the repeat unit (a) which is the extinction agent component of the constituent for antireflection films of this invention Since the extinction section has connected with the giant-molecule side chain, there is no diffusion object to the inside of a resist at the time of stoving. Moreover, since the content (weight fraction) of carbocyclic ring, such as a ring which the reflected light prevention effectiveness is high, and is contained in the extinction section since it has the sufficiently big absorbancy index, is small, even if the extinction section makes [many] the addition of the extinction section in order to raise an absorbance further, there are few falls of a dry etching rate. Hereafter, although this invention is explained in full detail, thereby, other purposes and advantages of this invention will become clear.

[0017]

[Embodiment of the Invention] R₁ of the above-mentioned general formula (1) showing the repeat unit (a) of the macromolecule which is the extinction agent component of the constituent for antireflection films of this invention, (2), and (3) expresses the alkyl group or halogen atom of a hydrogen atom and carbon numbers 1-20, expresses a hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom, a bromine atom, or a cyano group preferably, and is a hydrogen atom or a methyl group still more preferably. R₂ and R₃ are the same -- or it differs, a hydrogen atom, the hydrocarbon group (the hydrocarbon group may be permuted by the halogen atom or - OH radical) of carbon numbers 1-20, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, -OH, or -SH is expressed, and they are the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, and - OH radical preferably. As a desirable example of the above R₂ and R₃, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, a cyclohexyl radical, n-octyl radical, A 2-ethylhexyl radical, n-nonyl radical, n-decyl group, n-lauryl radical, From a viewpoint in which n-stearyl radical can be mentioned and a dry etching rate is not reduced to a methyl group An ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, Hydrocarbon-group [of the non-annular carbon numbers 1-6, such as t-butyl, n-pentyl radical and n-hexyl group,], 2-hydroxyethyl radical, allyl group, 2, 3-dichloro propyl group, 2, and 3-dibromopropyl radical can be mentioned especially preferably.

[0018] X expresses a divalent connection radical and is single bond, the alkylene group of carbon numbers 1-6, the arylene radical of carbon numbers 6-14, or the aralkylene group of carbon numbers 7-15 preferably. The divalent radical which at least one radical chosen as ones of these radicals from -O-, -CO-, -NH-, -CO₂-, -CONH-, and -SO₂- connects, and is formed is also still more desirable. Following ** can be mentioned as a desirable example.

- C₆H₄-CH₂-O--C₆H₄-SO₃ -- C₆H₄-CH₂-NH--C₆H₄-SO₂ NH--CONH-C₆H₄-CH₂-O--CONH-C₆H₄-SO₃ -- CONH-C₆H₄-CH₂-NH--CONH - C₆H₄-SON₂ NH--COO-C₆H₄-CH₂-O--COO-C₆H₄-SO₃ -- COO-C₆H₄-CH₂-NH--COO-C₆H₄-SO₂ NH--CO₂CH₂CH₂CH(OH) CH₂O-[0019] P₁ and P₂ are the same -- or it differs and is the aromatic series radical of carbon numbers 5-14. This aromatic series radical can contain a hetero atom in the ring. And this aromatic series radical makes a basic frame the ring which includes the hetero ring of five to 14 membered-ring preferably. As an example of this ring, the hetero ring which has oxygen, such as hydrocarbon system ring; thiophene rings, such as the benzene ring, a naphthalene ring, an anthracene ring, and a phenanthrene ring, a furan ring, a pyrrole ring, an imidazoyl ring, an iso thiazoyl ring, a PIRAZOIRU ring, an iso KISAZOIRU ring, the Indore ring, and an indazole ring, nitrogen, and a sulfur atom in endocyclic is mentioned. In the case of a hetero ring, what contains sulfur atoms, such as a thiophene ring, from a viewpoint which can gather a film refractive index is

desirable. Especially desirable aromatic series radicals are a phenylene group, a naphthylene radical, and an anthrylene radical.

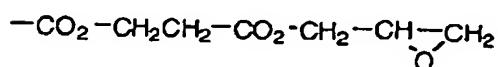
[0020] Y1 and Y2 are the same -- or it differs and an electron releasing group and a halogen atom (for example, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom) are expressed. Hammett's substituent constant σ map is the radical which shows a negative value, and electron releasing groups are -OH, -OR4, -SR4, and -NR five R6 preferably. Here, R4 is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and may be permuted by a halogen atom or -OH. R5 and R6 are the same -- or it differs and a hydrogen atom or a carbon number is the hydrocarbon group of 1-20. Moreover, it may join together mutually through -O- and R5 and R6 may form cyclic structure including a nitrogen atom. As a desirable example of the above R4, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, a cyclohexyl radical, n-octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, n-nonyl radical, n-decyl group, n-lauryl radical, and n-stearyl radical can be mentioned. The methyl group from a viewpoint in which a dry etching rate is not reduced, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, Hydrocarbon-group [of the non-annular carbon numbers 1-6, such as n-hexyl group,], 2-hydroxyethyl radical, allyl group, 2, 3-dichloro propyl group, 2, and 3-dibromopropyl radical can be mentioned especially preferably.

[0021] As a desirable example of the above R5 and R6, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, a cyclohexyl radical, n-octyl radical, A 2-ethylhexyl radical, n-nonyl radical, n-decyl group, n-lauryl radical, n-stearyl radical, an allyl group, etc. can be mentioned, and a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, and t-butyl are more desirable especially. Moreover, -NR six R7 is suitable also for what is a morpholino radical. m and n -- the same or the case where it differs, and is the integer of 0-3, and m and n are each 2 or 3 -- two or more Y1 And Y2 each -- the same -- or you may differ. Q expresses an oxygen atom, -CO-, a sulfur atom, -NR'-, single bond, and an alkylene group. Here, above-mentioned R' is a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20.

[0022] As for the above-mentioned macromolecule which is the extinction agent component of the constituent for antireflection films of this invention, it is desirable to contain the repeat unit expressed with the above-mentioned formula (4) and/or (5) in addition to a repeat unit (a). In these formulas, R7 expresses a hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom, a bromine atom, and a cyano group, and A expresses with an end the organic functional group which has the radical shown by -CH2OH, -CH2OR4, or -CH2OCOCH3. Here, R4 is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and the example about the hydrocarbon group [in / in the example / Y1 and Y2 of said general formula (1) - (3)] of R4 may be applied as it is. The desirable example of A is an organic functional group which formalin is made to react to the radical shown by -CONHCH2OH, -CONHCH2OCH3, -C6H4CH2OH, -C6H4CH2OCH3, or -CONHC(CH3)2CH2COCH3, and is generated. B expresses with an end the organic functional group which has -CO2H set, and is -CO2H or -C6H4CO2H preferably. D can express with an end the organic functional group which has an epoxy group, and can mention the following as a desirable example.

[0023]

[Formula 7]

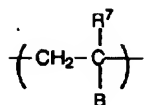


[0024] Especially since the compound which could especially realize the big dry etching rate since the above-mentioned macromolecule containing the repeat unit which is the extinction agent component of the constituent for antireflection films of this invention, and which is express with general formula (1) - (3) had the absorbance high about the extinction nature machine contain in an antireflection film, and introduced the sulfur atom has a high refractive index and raises a membranous optical extinction coefficient, it is advantageous.

[0025] Moreover, the macromolecule of this invention may copolymerize 2 - 30 % of the weight for the repeat unit expressed with the following general formula.

[0026]

[Formula 8]



[0027] (R⁷ is synonymous with R⁷ of the above-mentioned general formula (4) among a formula, and B expresses with an end the organic functional group which has -CO₂H set.)

[0028] The above-mentioned macromolecule of this invention can be contained by copolymerizing the repeat unit which originates in the monomer of non-cross-linking in addition to the repeat unit expressed with general formula (1) - (5), and, thereby, can perform fine tuning of a dry etching rate, a reflection factor, etc. The following are mentioned as such a copolymerization monomer. For example, it is the compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen from an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylic ester, acrylamides, methacrylic ester, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, vinyl ester, styrene, and crotonic-acid ester. Specifically For example, acrylic ester, for example, alkyl (carbon number of alkyl group has desirable thing of 1-10) acrylate for example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, and acrylic-acid propyl -- Acrylic-acid t-butyl, acrylic-acid amyl, acrylic-acid cyclohexyl, Acrylic-acid ethylhexyl, acrylic-acid octyl, acrylic-acid-t-octyl, Chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate 2, 2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxy pentyl acrylate, trimethylol propane monoacrylate, Pentaerythritol monoacrylate, benzyl acrylate, methoxybenzyl acrylate, Aryl acrylate (for example, phenyl acrylate, hydroxyphenyl acrylate, etc.), such as furfuryl acrylate and tetrahydrofurfuryl acrylate;

[0029] Methacrylic ester, for example, alkyl (carbon number of alkyl group has desirable thing of 1-10) methacrylate for example, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and propyl methacrylate -- Isopropyl methacrylate, t-butyl methacrylate, amyl methacrylate, Hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, KURORU benzyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 5-hydroxy pentyl methacrylate, 2 and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate, trimethylol propane mono-methacrylate, Pentaerythritol mono-methacrylate, furfuryl methacrylate, Aryl methacrylate, such as tetrahydrofurfuryl methacrylate for example, phenyl methacrylate and hydroxyphenyl methacrylate -- Cresyl methacrylate, naphthyl methacrylate, etc.; acrylamides, for example, acrylamide, N-alkyl acrylamide (as an alkyl group), there are the thing of carbon numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, t-butyl, a heptyl radical, an octyl radical, a cyclohexyl radical, benzyl, a hydroxyethyl radical, benzyl, etc. N-aryl acrylamide (as an aryl group) for example, there are a phenyl group, a tolyl group, a nitrophenyl group, a naphthyl group, a cyanophenyl radical, a hydroxyphenyl radical, a carboxyphenyl radical, etc. N and N-dialkyl acrylamide (as an alkyl group, there are the thing of carbon numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, butyl, an isobutyl radical, an ethylhexyl radical, a cyclohexyl radical, etc.) N and N-aryl acrylamide (as an aryl group, there is a phenyl group etc., for example.) N-methyl-N-phenyl acrylamide, N-hydroxyethyl-N-methylacrylamide, N-2-acetamidoethyl-N-acetyl acrylamide etc.; methacrylamide, for example, methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (as an alkyl group) there are the thing of carbon numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, t-butyl, an ethylhexyl radical, a hydroxyethyl radical, a cyclohexyl radical, etc. N-aryl methacrylamide (as an aryl group, there are a phenyl group, a hydroxyphenyl radical, a carboxyphenyl radical, etc.) N and N-dialkyl methacrylamide (as an alkyl group) there are an ethyl group, a propyl group, butyl, etc. N and N-diaryl methacrylamide (there is a phenyl group etc. as an aryl group.) N-hydroxyethyl-N-methyl methacrylamide, N-methyl-N-phenyl methacrylamide, N-ethyl-N-phenyl methacrylamide etc.; An allyl compound For example, allyl ester, allyloxy ethanol (for example, an acetic-acid allyl compound, allyl caproate, a caprylic-acid allyl compound, a lauric-acid allyl compound, a palmitic-acid allyl compound, a stearin acid allyl compound, allyl benzoate, an acetoacetic-acid allyl compound, a lactic-acid allyl compound, etc.), etc.;

[0030] vinyl ether (for example, hexyl vinyl ether --), for example, alkyl vinyl ether Octyl vinyl ether, DESHIRU vinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, Methoxy ethyl vinyl ether, ethoxyethyl vinyl ether, KURORU ethyl vinyl ether, The 1-methyl -2, 2-dimethyl propyl vinyl ether, 2-ethyl butyl vinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, diethylene-glycol vinyl ether, Dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, Butylamino ethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc., the vinyl aryl ether (for example, vinyl phenyl ether and the vinyl tolyl ether --) Vinyl KURORU phenyl ether, vinyl -2, 4-dichloro phenyl ether, The vinyl naphthyl ether, the vinyl anthranil ether, etc.; Vinyl ester For example, vinyl butyrate, vinyl iso butyrate, vinyl trimethyl acetate, Vinyl diethyl acetate, vinyl BARETO, vinyl caproate, Vinyl KURORU acetate, vinyl dichloro acetate, vinyl methoxy acetate, Vinyl butoxy acetate, vinyl phenyl acetate, vinyl acetoacetate, Vinyl lactate, vinyl-beta-phenyl butyrate, vinyl cyclohexyl carboxylate,

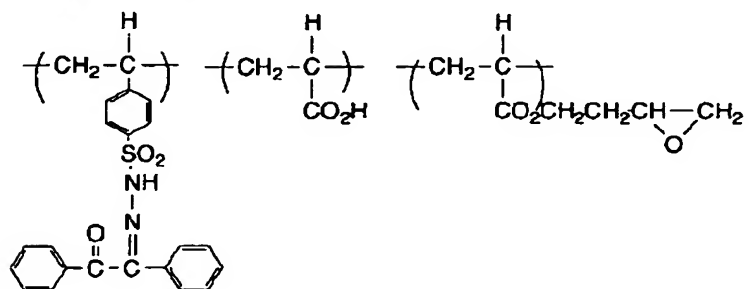
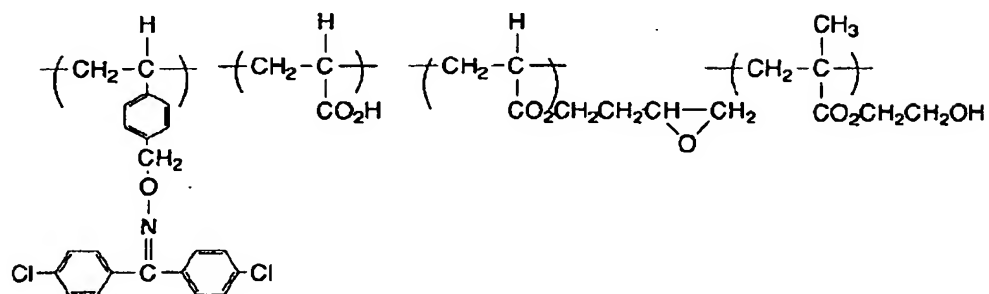
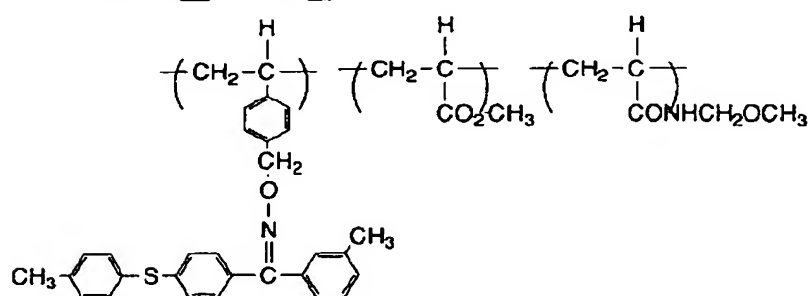
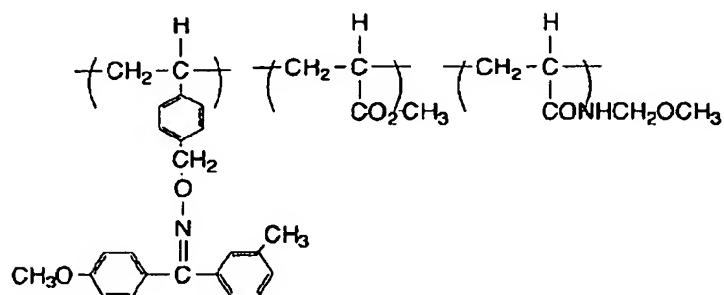
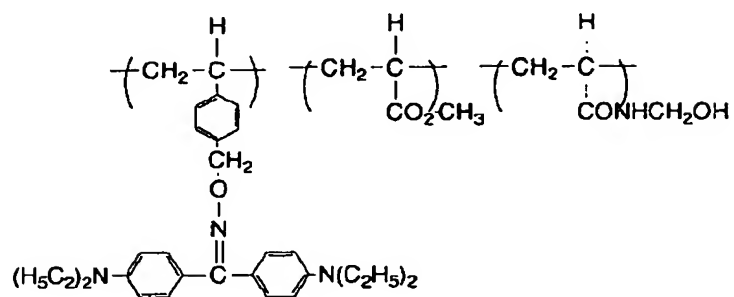
benzoic-acid vinyl, salicylic acid vinyl, Krol benzoic-acid vinyl, tetra-KURORU benzoic-acid vinyl, naphthoic-acid vinyl, etc.;

[0031] styrene, for example, styrene, and alkyl styrene (for example, methyl styrene --) Dimethyl styrene, trimethyl styrene, ethyl styrene, diethyl styrene, Isopropyl styrene, butyl styrene, hexyl styrene, cyclohexyl styrene, DESHIRU styrene, benzyl styrene, KURORU methyl styrene, trifluormethyl styrene, Alkoxy styrene, such as ethoxy methyl styrene and acetoxy methyl styrene for example, methoxy styrene and 4-methoxy-3-methyl styrene -- halogen styrene (for example, KURORU styrene --), such as dimethoxy styrene Dichloro styrene, TORIKURORU styrene, tetra-KURORU styrene, pen TAKURORU styrene, bromine styrene and a jib -- ROM styrene, iodine styrene, and Fluor styrene -- Tori Fluor styrene, 2-bromine-4-trifluormethyl styrene, Hydroxystyrene, such as 4-Fluor-3-trifluormethyl styrene for example, 4-hydroxystyrene, 3-hydroxystyrene, and 2-hydroxystyrene -- 4-hydroxy-3-methyl styrene, 4-hydroxy - 3, 5-dimethyl styrene, 4-hydroxy-3-methoxy styrene, 4-hydroxy-3-(2-hydroxybenzyl) styrene, etc., Carboxy styrene; Crotonic-acid ester, for example, crotonic-acid alkyl ; Itaconic-acid dialkyls (For example, crotonic-acid butyl, crotonic-acid hexyl, glycerol mono-crotonate, etc.) ; The dialkyl ester of a maleic acid or boletic acid (For example, dimethyl itaconate, itaconic-acid diethyl, dibutyl itaconate, etc.) Or monoalkyl ester; (For example, dimethyl MARERETO, dibutylfumarate, etc.) There are an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc. general-formula [said] (1) - (5) In addition, generally what is necessary is just the addition polymerization nature monomer which can give the repeat unit expressed, and a copolymerizable addition polymerization nature unsaturated compound.

[0032] The rate that the repeat unit (a) which constitutes the above-mentioned macromolecule which is the extinction agent component of the constituent for antireflection films of this invention occupies in this macromolecule is 50 - 95 % of the weight most preferably 30 to 97% of the weight still more preferably ten to 99% of the weight more preferably 10% of the weight or more. Although the example of the above-mentioned macromolecule used for the constituent of this invention below is shown, the contents of this invention are not limited to these.

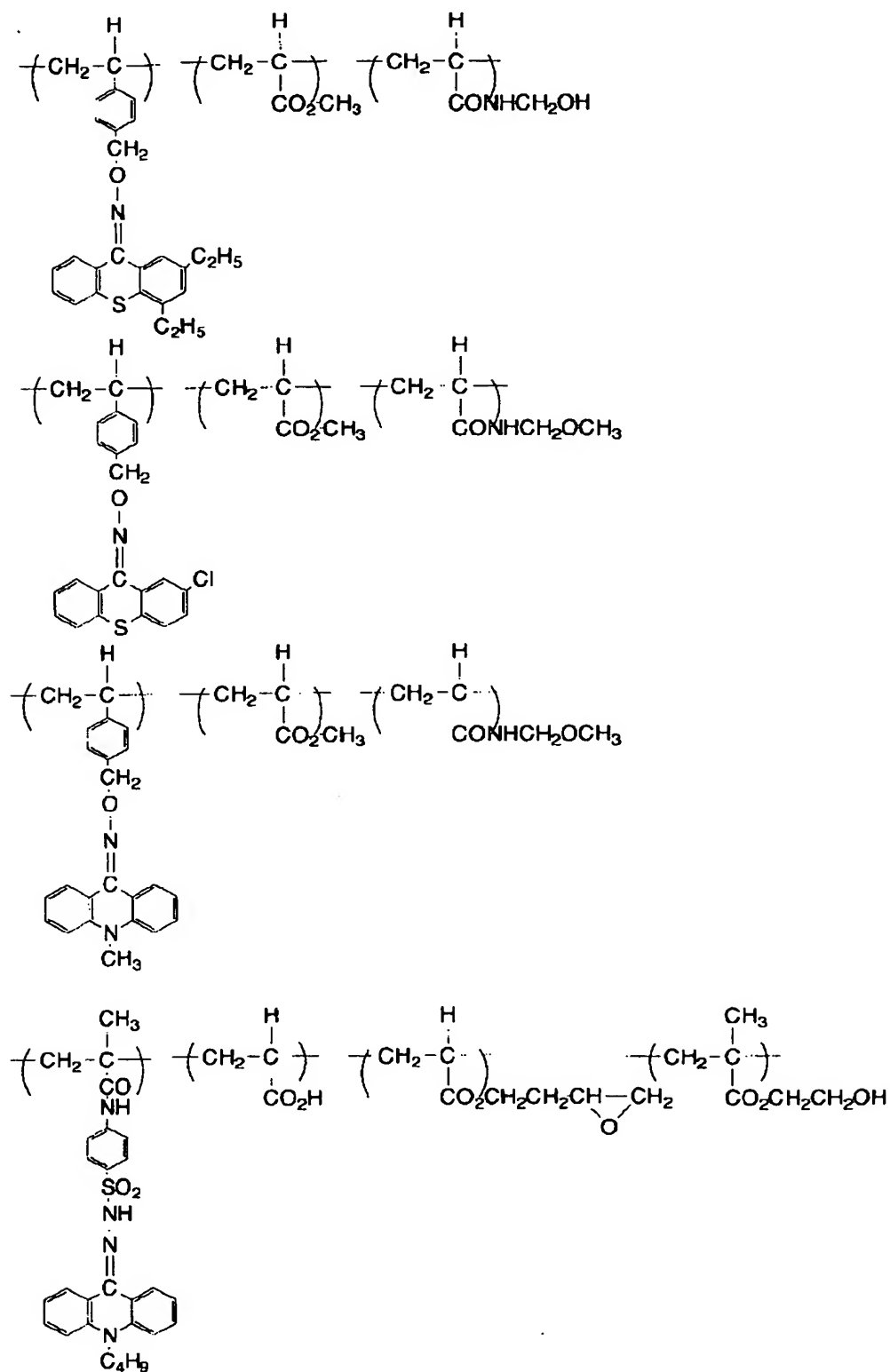
[0033]

[Formula 9]



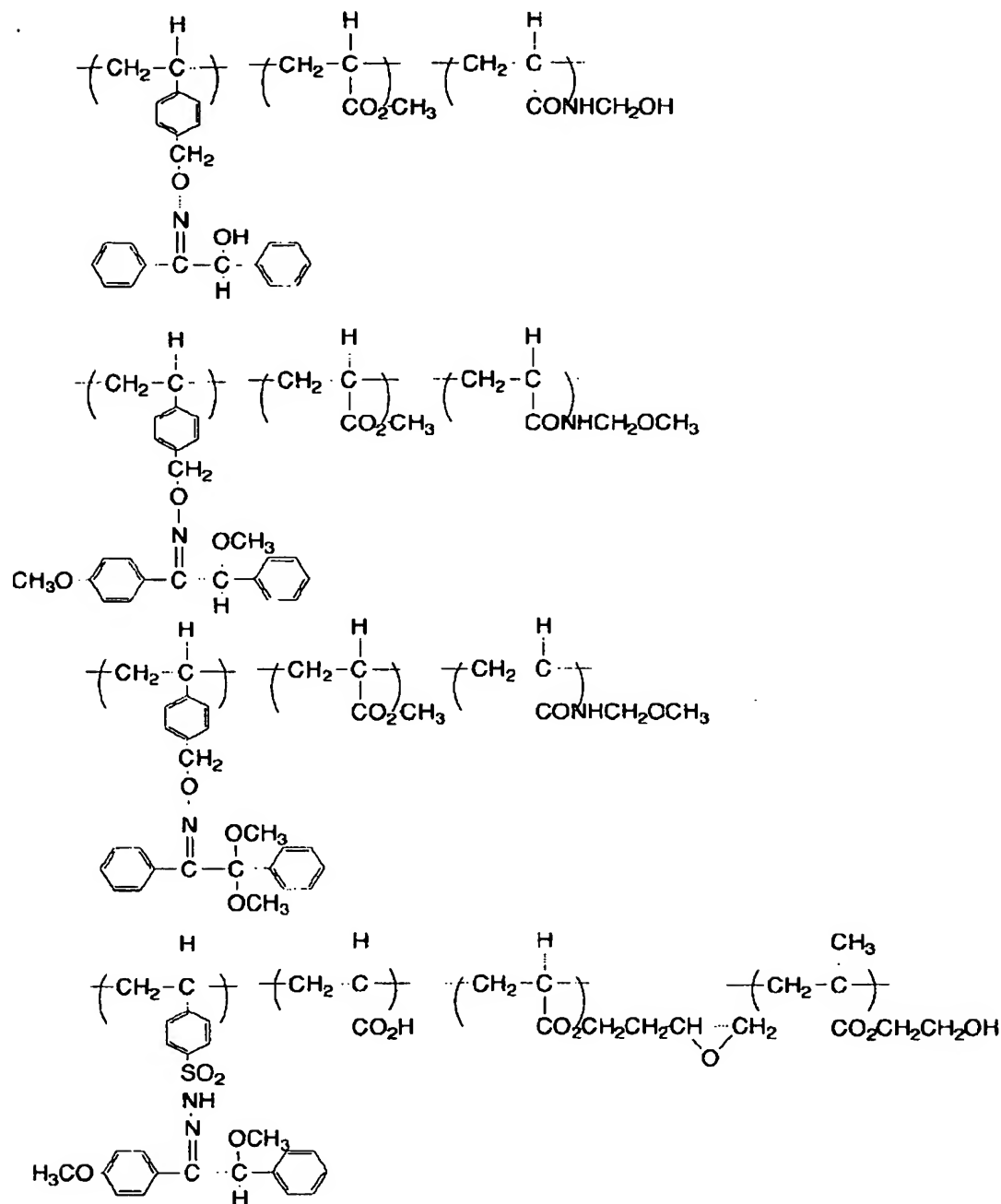
[0034]

[Formula 10]



[0035]

[Formula 11]



[0036] The giant molecule (copolymer) which is the extinction agent of the constituent for antireflection film of this invention is compoundable by approaches, such as a radical polymerization, anionic polymerization, and cationic polymerization. Various approaches, such as solution polymerization, a suspension polymerization, an emulsion polymerization, and a bulk polymerization, are possible for the gestalt.

[0037] although the molecular weight of the above-mentioned macromolecule changes with the spreading solvent to be used, the solution viscosity demanded, the film configuration demanded -- as a weighted mean -- usually -- 1000-1 million -- desirable -- 2000-300000 -- it is 3000-200000 still more preferably.

[0038] The constituent for antireflection films of this invention uses together extinction agents other than the above-mentioned macromolecule, an adhesion assistant, and a surfactant if needed, and this constituent for antireflection films is prepared.

[0039] As extinction agents other than the above-mentioned macromolecule, for example, "the technique and commercial scene" (CMC publication) of industrial use coloring matter, the extinction agent of marketing given in a color handbook (edited by Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan) -- for example C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114 and 124, C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72 and 73, and C. I. Disperse Red 1,

5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199 and 210, C.I. Disperse Violet 43 and C.I. Disperse Blue 96 and C.I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135 and 163, C.I. Solvent Orange 2 and 45, C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 and 49, C.I. Pigment Green 10 and C.I. Pigment Brown The 2nd grade can be used suitably. An extinction agent is usually preferably blended at a rate below 20 weight sections below 30 weight sections to the above-mentioned macromolecule 100 weight section which is the extinction agent component of the constituent for antireflection films.

[0040] An adhesion assistant raises the adhesion of a substrate or a resist, and the antireflection film, and is mainly added for the purpose for making it a resist not exfoliate especially in an etching process. As an example, trimethylchlorosilane, dimethyl vinyl chlorosilane, Chlorosilanes, such as methyl diphenyl chlorosilane and chloro methyl dimethyl chlorosilane Trimethylmethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, methyl dimethoxysilane, Alkoxysilane, such as a dimethyl vinyl ethoxy silane, diphenyldimethoxysilane, and phenyltriethoxysilane Hexamethyldisilazane, N, and N'-bis(trimethyl SHIRIN) urea, Silazanes, such as dimethyl trimethyl silylamine and a trimethylsilyl imidazole Vinyl trichlorosilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, Silanes, such as gamma-aminopropyl triethoxysilane and gamma-glycidoxypentyltrimethoxysilane Benzotriazole, benzimidazole, indazole, an imidazole, A 2-mercapto benzimidazole 2-mercapto bends thiazole, Ureas, such as heterocycle-like compounds, such as 2-mercapto benzoxazole, urazole thiouracil, mercaptoimidazole, and mercaptopyrimidine, and 1 and 1-dimethylurea, 1, and 3-dimethylurea, or a thiourea compound can be mentioned.

[0041] These adhesion assistants are usually preferably blended at a rate of under 5 weight sections under 10 weight sections to the above-mentioned macromolecule 100 weight section which is the extinction agent component of the constituent for antireflection films of this invention.

[0042] In this invention, a surfactant can be blended with the constituent for antireflection films in order to raise spreading nature, such as striae SHIYON, further. As a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearyl ether, the polyoxyethylene cetyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene oleyl ether Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as the polyoxyethylene octyl phenol ether and the polyoxyethylene nonyl phenol ether Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, The Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan tristearate, EFUTOTSUPU EF301, EF303, and EF352 (new Akita formation Make), The megger fucks F171 and F173 (Dainippon Ink make), Fluorad FC430 and FC431 (Sumitomo 3M make), Fluorochemical surfactants, such as the Asahi guard AG710, Sir chlorofluorocarbon S-382, and SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), Organosiloxane polymer KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), an acrylic-acid system or methacrylic-acid system (**) polymerization poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoeisha Fats-and-oils Chemical industry), etc. can be mentioned. A fluorochemical surfactant and a silicon system surfactant are especially desirable among these surfactants. The loadings of these surfactants are usually below 1 weight section preferably below 2 weight sections per solid content 100 weight section in the constituent for antireflection films.

[0043] You may add independently and these surfactants can also be added in some combination.

[0044] As a solvent in which the constituent for antireflection films of this invention is dissolved Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol methyl ether acetate, Propylene glycol propyl ether acetate, toluene, a xylene, A methyl ethyl ketone, cyclopentanone, a cyclohexanone, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy 2-methyl ethyl propionate, ETOSHIKI ethyl acetate, Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy 3-methyl butanoic acid methyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, ethyl acetate, butyl acetate, etc. can be used. These organic solvents are independent or are used in two or more sorts of combination. Furthermore, high boilers, such as N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, and benzyl ethyl ether, can be mixed and used.

[0045] It is desirable at the point that cyclopentanone, a cyclohexanone, 3-methoxy methyl propionate, and 3-ethoxy ethyl propionate can prevent INTAMIKISHINGU with a resist further in these solvents.

[0046] as the resist applied on the antireflection film in this invention -- a negative and a positive type, although all can be used The positive resist which consists of novolak resin and a 1 and 2-

naphthoquinonediazide sulfonate, With the chemistry magnification mold resist which consists of a binder which has the radical which a photo-oxide generating agent and an acid decompose [radical] and raises an alkali dissolution rate or an alkali fusibility binder, a photo-oxide generating agent, and an acid With the chemistry magnification mold resist which consists of a low molecular weight compound which it decomposes [low molecular weight compound] and raises the alkali dissolution rate of a resist or a photo-oxide generating agent, and an acid With the binder and acid which have the radical which it decomposes [radical] and raises an alkali dissolution rate There is a chemistry magnification mold resist which consists of a low molecular weight compound which it decomposes [low molecular weight compound] and raises the alkali dissolution rate of a resist, for example, FHi[by the Fuji hunt microelectronics company]-620BC and ARCH-2 are mentioned.

[0047] In this invention, as a developer of the positive type photoresist constituent which used the constituent for antireflection film A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as a meta-sodium silicate and aqueous ammonia, ethylamine, Secondary amines, such as primary amines, such as n propylamine, diethylamine, and a G n-PUCHIRU amine Tertiary amines, such as triethylamine and methyl diethylamine, dimethylethanolamine, The water solution of alkali, such as annular amines, such as quarternary ammonium salt, such as alcoholic amines, such as triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, and a choline, a pyrrole, and a piperidine, can be used. Furthermore, surfactants, such as alcohols, such as isopropyl alcohol, and a ZONION system, can also be used for the water solution of the above-mentioned alkali, carrying out suitable amount addition.

[0048] the inside of these developers -- desirable -- quaternary ammonium salt -- they are tetramethylammonium hydroxide and a choline still more preferably.

[0049] The above-mentioned constituent for antireflection films, the constituent for antireflection films is stiffened, and an antireflection film is created. [on substrates (example: transparence substrates, such as silicon / diacid-ized silicon leather **, a glass substrate, and an ITO substrate etc.) which are used for manufacture of a precision integrated circuit device] [after spreading by the suitable methods of application such as a spinner and a coating machine,] Here, as thickness of an antireflection film, 0.01-3.0 micrometers is desirable. Moreover, as conditions [BEKU / conditions / after spreading], it is for 1 - 120 minutes at 80-250 degrees C. Then, it can let spreading and an after that predetermined mask pass, a photoresist can be exposed, and a good resist can be obtained development, a rinse, and by drying. Exposure afterbaking (PEB:PostExposure Bake) can also be performed if needed.

[0050]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is shown, this invention is not limited to these. After dissolving synthetic example 14 and 4'-bis(diethylamino) benzophenone 32.4g in methanol 160ml, 20g of hydroxylamine hydrochlorides was added. After a sodium-hydroxide water solution (18g of sodium hydroxides is dissolved in 50ml of distilled water) was dropped, it was made to react under 3-hour heating reflux. Filtration recovered the crystal which added 400ml of distilled water to reaction mixture, and deposited in it. After dissolving the 6.8g of the 91% above-mentioned crystals of yield in 30ml of N.N-dimethylformamide and adding KURORU methyl styrene 3.1g, 2.9g of sodium-methoxide 28% solutions was dropped. After making it react at 50 degrees C for 4 hours, 50ml of distilled water was added and the depositing rough crystals were collected by filtration. The rough crystal was recrystallized with ethanol-water. 63% of yield. λ_{max} 341nm (methanol)

[0051] After dissolving synthetic example 24 and 4'-dihydroxy benzophenone 21.4g in methanol 160ml, 20g of hydroxylamine hydrochlorides was added. After a sodium-hydroxide water solution (18g of sodium hydroxides is dissolved in 50ml of distilled water) was dropped, it was made to react under 3-hour heating reflux. Filtration recovered the crystal which added 400ml of distilled water to reaction mixture, and deposited in it. After dissolving the 6.8g of the 72% above-mentioned crystals of yield in 30ml of N.N-dimethylformamide and adding KURORU methyl styrene 3.1g, 2.9g of sodium-methoxide 28% solutions was dropped. After making it react at 50 degrees C for 4 hours, 50ml of distilled water was added and the depositing rough crystals were collected by filtration. The rough crystal was recrystallized with ethanol-water. 63% of yield. λ_{max} 321nm (methanol)

[0052] Synthetic examples 32 and 4 - After dissolving diethyl-9H-thioxanthene-9-ON 27.0g in methanol 240ml, 6.9g of hydroxylamine hydrochlorides was added. After a sodium-hydroxide water solution (4g of sodium hydroxides is dissolved in 30ml of distilled water) was dropped, it was made to react under 3-hour heating reflux. Filtration recovered the crystal which added 400ml of distilled water to reaction mixture, and deposited in it. After dissolving the 6.8g of the 59% above-mentioned crystals of yield in 30ml of N.N-

dimethylformamide and adding KURORU methyl styrene 3.1g, 2.9g of sodium-methoxide 28% solutions was dropped. After making it react at 50 degrees C for 4 hours, 50ml of distilled water was added and the depositing rough crystals were collected by filtration. The rough crystal was recrystallized with ethanol-water. 71% of yield.

[0053] After dissolving 4N-methyl-9of synthetic examples-acridone 21.0g in methanol 240ml, 6.9g of hydroxylamine hydrochlorides was added. After a sodium-hydroxide water solution (4g of sodium hydroxides is dissolved in 30ml of distilled water) was dropped, it was made to react under 3-hour heating reflux. Filtration recovered the crystal which added 400ml of distilled water to reaction mixture, and deposited in it. After dissolving the 6.8g of the 47% above-mentioned crystals of yield in 30ml of N.N-dimethylformamide and adding KURORU methyl styrene 3.1g, 2.9g of sodium-methoxide 28% solutions was dropped. After making it react at 50 degrees C for 4 hours, 50ml of distilled water was added and the depositing rough crystals were collected by filtration. The rough crystal was recrystallized with ethanol-water. 71% of yield.

[0054] After dissolving synthetic example 5 benzoin methyl ether 20.0g in methanol 160ml, 20g of hydroxylamine hydrochlorides was added. After a sodium-hydroxide water solution (18g of sodium hydroxides is dissolved in 50ml of distilled water) was dropped, it was made to react under 3-hour heating reflux. Filtration recovered the crystal which added 400ml of distilled water to reaction mixture, and deposited in it. 43% of yield. After dissolving the 6.8g of the above-mentioned crystals in 30ml of N.N-dimethylformamide and adding KURORU sulfonyl styrene 3.6g, 2.9g of sodium-methoxide 28% solutions was dropped. After making it react at 5 degrees C for 6 hours, 50ml of distilled water was added and the depositing rough crystals were collected by filtration. The rough crystal was recrystallized with ethanol-water. 28% of yield.

[0055] After dissolving monomer 18g and N-methylol acrylamide 2g obtained in the example 1 of the synthetic example 6 above-mentioned composition in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. It is V-65 (Wako Pure Chem product) as a polymerization initiator. 50mg was added 3 times every 2 hours. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 7400 in standard polystyrene conversion.

[0056] After dissolving monomer 12g and methyl methacrylate 5g and N-methylol acrylamide 3g obtained in the example 2 of the synthetic example 7 above-mentioned composition in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg was added 3 times every 2 hours as a polymerization initiator. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 20500 in standard polystyrene conversion.

[0057] After dissolving monomer 12g and methyl methacrylate 5g and N-methylol acrylamide 3g obtained in the example 3 of the synthetic example 8 above-mentioned composition in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg was added 3 times every 2 hours as a polymerization initiator. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 20500 in standard polystyrene conversion.

[0058] After dissolving monomer 12g and t-butyl methacrylate 5g and N-methylol acrylamide 3g obtained in the example 4 of the synthetic example 9 above-mentioned composition in methanol 120g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg was added 3 times every 2 hours as a polymerization initiator. After adding 0.1g of sulfuric acids, it agitated at the room temperature for 2 hours. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 6000 in standard polystyrene conversion.

[0059] After dissolving monomer 12g and acrylonitrile 5g and diacetone acrylamide 3g obtained in the example 5 of synthetic example 10 composition in methanol 120g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg was added 3 times every 2 hours as a polymerization initiator. It agitated for 4 hours, after adding 4g of formalin aqueous solution, and tetramethylammonium hydroxide 4g there. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 4000 in standard polystyrene conversion.

[0060] After dissolving synthetic 14'-(3-methyl-4-methoxycinnamoyl) phenyl acrylate 18g, 4.5g of methacrylic acids, and 9g of glycidyl methacrylates of the example 1 of a comparison in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg was added 3 times every 2 hours as a polymerization initiator. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 9000 in standard polystyrene conversion.

[0061] Synthetic 9-hydroxymethyl anthracene 208g and triethylamine 101g and hydroquinone 1g of the example 2 of a comparison were dissolved in DMF1l. As reaction mixture solution temperature did not exceed 30 degrees C there, it trickled chlorination acryloyl 90g into it over 2 hours. 2l. of distilled water was added and the depositing rough crystals were collected by filtration. The rough crystal was recrystallized with ethanol-water. 75% of yield. After dissolving acrylic monomer 7g and obtained methyl acrylate 12g in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. It is V-65 (Wako Pure Chem product) as a polymerization initiator. 50mg was added 3 times every 2 hours. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 4000 in standard polystyrene conversion.

[0062] After dissolving 10g of high molecular compounds obtained in the examples 5-8 of example 1 composition in propionic-acid ethoxyethyl and considering as a solution 10%, it filtered using the microfilter made from Teflon of 0.10 micrometers of apertures, and the antireflection film solution was prepared. This was applied on the silicon wafer using the spinner. 170 degrees C was heated for 3 minutes on the vacuum adhesion type hot plate, and the antireflection film was formed. All the thickness of the above-mentioned antireflection film was arranged with 0.17 micrometers. Subsequently, it was immersed in the spreading solvent, for example, gamma-butyrolactone, which uses these antireflection film for a resist, and propionic-acid ethoxyethyl, and checked that it was insoluble to the solvent.

[0063] After applying FHi-620BC (FUJIHANTO Electronics Technology product) as a positive type photoresist on the obtained antireflection film and exposing using a contraction projection aligner (NSR[by NIKON CORP.]-2005i9C) (0.85 micrometers of resist thickness), in 2.38% of tetramethylammonium hydroxide water solution, negatives were developed for 1 minute and it dried for 30 seconds. Thus, the resist pattern on the obtained silicon wafer was observed with the scanning electron microscope, and marginal resolution and a thickness dependency were investigated. Moreover, the film absorbance of 365nm and the dry cleaning dirty rate were also evaluated. here -- the absorbance of 365nm -- a quartz plate top -- the constituent for antireflection films -- spreading and stoving -- carrying out -- the film -- forming -- it -- Co., Ltd. -- it measured by Shimadzu nature light photometer UV-240. Marginal resolution means the marginal resolution in the light exposure reproducing a 0.50-micrometer mask pattern in 0.85 micrometers of thickness. The ratio of the resolution in 0.85 micrometers of resist thickness and the resolution in 0.87 micrometers of thickness estimated the thickness dependency. It is so desirable that this value is close to 1.0. a dry cleaning dirty rate -- the product made from Japanese Vacuum technology -- it measured under CF4 / O2 conditions by CSE-1110.

[0064] The result of evaluation was shown in Table 1. The antireflection film formed from the constituent for antireflection film of this invention by this has a high film absorbance, and it turns out that the marginal resolution of a photoresist is raised and the thickness dependency of the sensibility of the standing wave reason by the reflected light reduction from a substrate is decreased further.

[0065]

[Table 1]

化合物	膜吸光度 365nm (μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	ドライエッ チ速度 (A/分)
合成例6	4.824	0.28	0.98	526
比較例1	3.984	0.31	0.97	588

[0066] After dissolving polymer 10g obtained in the examples 10 and 11 of example 2 composition in propionic-acid ethoxyethyl and considering as a solution 10%, it filtered using the microfilter made from Teflon of 0.10 micrometers of apertures, and the antireflection film solution was prepared. This was applied

on the silicon wafer using the spinner. 170 degrees C was heated for 3 minutes on the vacuum adhesion type hot plate, and the antireflection film was formed. The antireflection film was similarly formed from the compound of the example of a comparison. The thickness of these antireflection films is 0.17 micrometers. In addition, in the constituent for antireflection film of the example 2 of a comparison, hexamethoxy methyl melamine 3g was added as a cross linking agent.

[0067] Subsequently, it was immersed in the gamma-butyrolactone and propionic-acid ethoxyethyl which are the solvent which uses this antireflection film for a resist, and checked that it was insoluble to these solvents.

[0068] As exposure afterbaking, after applying ARCH-2 (FUJIHANTO Electronics Technology product) as a positive type photoresist for KrF excimer lasers on the obtained antireflection film and exposing using a contraction projection aligner (NSR[by NIKON CORP.]-2005i9C) (0.85 micrometers of thickness), after processing for 60 seconds at 110 degrees C, in 2.38% of tetramethylammonium hydroxide water solution, negatives were developed for 1 minute and it dried for 30 seconds. Thus, the resist pattern on the obtained silicon wafer was observed with the scanning electron microscope, and marginal resolution and a thickness dependency were investigated. Moreover, the film absorbance of 248nm and the dry cleaning dirty rate were also evaluated. here -- the absorbance of 248nm -- a quartz plate top -- the constituent for antireflection films -- spreading and stoving -- carrying out -- the film -- forming -- it -- Co., Ltd. -- it measured by Shimadzu nature light photometer UV-240. Marginal resolution means the marginal resolution in the light exposure reproducing a 0.50-micrometer mask pattern in 0.85 micrometers of thickness. The ratio of the resolution in 0.85 micrometers of resist thickness and the resolution in 0.87 micrometers of thickness estimated the thickness dependency. It is so desirable that this value is close to 1.0. a dry cleaning dirty rate -- the product made from Japanese Vacuum technology -- it measured under CF4 / O2 conditions by CSE-1110.

[0069] The result of evaluation was shown in Table 2. The antireflection film formed from the constituent for antireflection film of this invention by this has a high film absorbance, and it turns out that the marginal resolution of a photoresist is raised and the thickness dependency of the sensibility of the standing wave reason by the reflected light reduction from a substrate is decreased further. Moreover, it turns out that the direction of the synthetic examples 10 and 11 of this invention which does not use it compared with the example 2 of a comparison which carried out adding after mixing of the cross linking agent of cyclic structure is excellent in a dry cleaning dirty rate.

[0070]

[Table 2]

化合物	膜吸光度 248nm (μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	ドライエッ チ速度 (A/分)
合成例 7	5.593	0.27	0.97	635
" 8	4.217	0.28	0.97	583
" 9	5.068	0.27	0.97	583
" 10	3.015	0.28	0.96	683
比較例 2	8.287	0.27	0.97	512

[0071]

[Effect of the Invention] Since the constituent for antireflection film of this invention and the resist pattern forming method using it contain the giant molecule which has the extinction nature machine of specific structure in a side chain as a component of this constituent, they are excellent in resolving power and a resist thickness dependency, and excellent in especially a dry etching rate.

[Translation done.]